

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269693

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

---

(51)Int.Cl.

C25D 5/34  
C23C 18/38  
C25D 7/12  
H01L 21/288

---

(21)Application number : 10-093852

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 24.03.1998

(72)Inventor : OKUBO RIICHI  
SEKIGUCHI JIYUNNOSUKE

---

(54) DEPOSITION METHOD OF COPPER AND COPPER PLATING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deposition method which deposits copper to constitute a seed layer with a good adhesivity on a semiconductor wafer or barrier metal formed thereon.

SOLUTION: This deposition method for copper as the seed layer on the semiconductor wafer or the semiconductor wafer deposited with Ta, Ti, W and their nitride or silicide on the surface consists in depositing the copper on the semiconductor wafer by immersing the wafer into a soln. contg. hydrofluoric acid and copper (II) fluoride or copper (I) fluoride or electroplating the wafer with the copper in the soln.

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269693

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 2 5 D 5/34		C 2 5 D 5/34	
C 2 3 C 18/38		C 2 3 C 18/38	
C 2 5 D 7/12		C 2 5 D 7/12	
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	E
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-93852

(22) 出願日 平成10年(1998)3月24日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 大久保 利一

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式

会社ジャパンエナジー磯原工場内

(72) 発明者 関口 淳之輔

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株式

会社ジャパンエナジー磯原工場内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 銅の成膜方法及び銅めっき液

(57) 【要約】

【課題】 半導体ウェハー上にもしくはその上に形成されたバリアメタル上にシード層となる銅を密着性よく析出させる成膜方法の確立。

【解決手段】 半導体ウェハー上にもしくはTa、Ti、W、およびこれらの窒化物またはシリサイドを表面に成膜してある半導体ウェハー上にシード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅 (II) もしくはフッ化銅 (I) を含む溶液に浸漬することによりもしくは溶液中で電気めっきすることによりウェハー上に銅を析出させる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウェハー上に溶液からのめっきにより配線材料としての銅の析出を行うための前処理方法として、シード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含む溶液に浸漬することによりウェハー上に銅を析出させることを特徴とする銅の成膜方法。

【請求項2】 Ta、Ti、W、またはこれらの窒化物またはシリサイドを表面に成膜してある半導体ウェハー上に溶液からのめっきにより配線材料としての銅の析出を行うための前処理方法として、シード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含む溶液に浸漬することによりウェハー上に銅を析出させることを特徴とする銅の成膜方法。

【請求項3】 溶液がフッ化水素酸：1～500g/L、フッ化銅(I)：銅として0.05～100g/L及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項1乃至2の銅の成膜方法。

【請求項4】 溶液がフッ化水素酸：1～500g/L、フッ化銅(II)：銅として0.05～50g/L及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項1乃至2の銅の成膜方法。

【請求項5】 半導体ウェハー上に溶液からのめっきにより配線材料としての銅の析出を行うための前処理方法として、シード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含む溶液中で電気めっきすることによりウェハー上に銅を析出させることを特徴とする銅の成膜方法。

【請求項6】 Ta、Ti、W、またはこれらの窒化物またはシリサイドを表面に成膜してある半導体ウェハー上に溶液からのめっきにより配線材料としての銅の析出を行うための前処理方法として、シード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含む溶液中で電気めっきすることによりウェハー上に銅を析出させることを特徴とする銅の成膜方法。

【請求項7】 溶液がフッ化水素酸：1～200g/L、フッ化銅(I)：銅として0.1～50g/L及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項5乃至6の銅の成膜方法。

【請求項8】 溶液がフッ化水素酸：1～200g/L、フッ化銅(II)：銅として0.05～30g/L及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項5乃至6の銅の成膜方法。

【請求項9】 半導体ウェハー上に湿式めっきにより銅析出を行うための銅めっき液であって、フッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含有することを特徴とする銅めっき液。

(2)

特開平11-269693

2

【請求項10】 湿式めっきが浸漬めっきであり、銅めっき液が、フッ化水素酸：1～500g/L、フッ化銅(I)：銅として0.05～100g/L、及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項9の銅めっき液。

【請求項11】 湿式めっきが浸漬めっきであり、銅めっき液が、フッ化水素酸：1～500g/L、フッ化銅(II)：銅として0.05～50g/L、及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項9の銅めっき液。

【請求項12】 湿式めっきが電気めっきであり、銅めっき液が、フッ化水素酸：1～200g/L、フッ化銅(I)：銅として0.1～50g/L、及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項9の銅めっき液。

【請求項13】 湿式めっきが電気めっきであり、銅めっき液が、フッ化水素酸：1～200g/L、フッ化銅(II)：銅として0.05～30g/L、及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含むことを特徴とする請求項9の銅めっき液。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウェハー上への銅の成膜方法及びめっき液に関するものであり、特に半導体配線材料として使用される銅を湿式めっきにより半導体ウェハー上へ形成するための前処理方法として、半導体ウェハーもしくはその上に形成されたバリアメタル上にシード層となる銅を密着性よく析出させる方法及びそのためのめっき液に係る。

30 【0002】

【従来の技術】半導体ウェハーの加工においては、配線材料として従来はアルミニウムが用いられてきた。最近では、配線の集積度が高まることから、信号の遅延時間の増加を防ぐために、アルミニウムに代えて、電気伝導度の高い銅が用いられるようになった。銅をウェハー上に成膜する方法として、CVD、スパッタといった乾式法の他に、溶液からの湿式めっきが使用されつつある。すなわち、銅はダマシンプロセスとよばれる方法で配線が作られ、これはトレンチ(溝)を形成したウェハー表面に銅を全面に成膜した後、CMP(ケミカル・メカニカル・ポリッシング)によりトレンチ内の銅を残して表面の部分を除去するものである。銅を成膜する上で重要な項目としては、銅析出物の機械的特性、電気特性、結晶形態、純度、トレンチへの埋め込み特性などが挙げられるが、銅めっきによる方法は、現在のところ、埋め込み特性がスパッタより良く、コストがCVDよりかなり安い。ため、湿式めっき検討が進められているものである。湿式めっきとしては、無電解めっきと電気めっきがある。

【0003】銅を配線材料とする場合には、ウェハー(半導体ウェハー)のSiに銅が拡散するのを防止する

## 3

ため、Siウェハー上にバリアメタル層を多くは成膜する。これらバリアメタル層にはTa、Ti、W、またはこれらの窒化物またはシリサイドが用いられ、スパッタ、CVDといった乾式法で形成される。このバリアメタル層上に配線材料としての銅を成膜する必要があるが、湿式法で銅を成膜する場合には、シード層と呼ばれる銅の薄膜層が必要となる。これは、主に、その後のめっきで析出した配線材料としての銅とウェハーとの密着性を向上させることを主たる目的としている。加えて、配線材料としての銅のめっきが電気めっきで行われる場合には、バリアメタル層の電気伝導度が低いため、給電部付近と離れた部分の電流密度に大きな差が生じ、膜厚の差異が大きくなるのでそれを是正することもできる。また、無電解めっきで行われる場合には、バリアメタルには無電解めっき反応を開始させるための触媒活性がないため、その付与の目的もある。

【0004】銅シード層は乾式法でも形成できるが、これは工程を煩雑にし、プロセスのコストアップにつながる。また、乾式法では、微細なトレンチ内部への付き回りが不十分であるため、トレンチ底面にシード層として十分な量の銅を付着させるためには、全体への付着量を大きくしなければならない。これは、湿式による埋め込み方法のメリットを小さくするものである。従って、湿式で半導体ウェハー上もしくはその上に形成されたバリアメタル上に銅シード層薄膜を形成する方法が必要とされていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】これまで、半導体ウェハー上もしくはその上に形成されたバリアメタル層上に密着性のよい銅シード層薄膜を湿式で形成する方法は確立されていない。本発明の課題は、半導体ウェハー上もしくはその上に形成されたバリアメタル層上に半導体配線材料として使用される銅を湿式めっきにより形成するための前処理方法として、半導体ウェハー上もしくはその上に形成されたバリアメタル上にシード層となる銅を密着性よく析出させることができ、また乾式法よりも微少トレンチへの付き回りがよく、低コストでの成膜を可能とする技術を開発することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、銅とシリコンもしくはバリアメタルとの置換反応を利用することが最適と考え、銅を銅(I)または銅(II)の形で含有し、液中の共存成分として、フッ化水素酸、フッ素イオンを使用する湿式法を試み、好結果を得た。本発明は、無電解めっきと電気めっきのいずれでも実現することができる。

【0007】かくして、本発明は、半導体ウェハー上もしくはTa、Ti、W、またはこれらの窒化物またはシリサイドを表面に成膜してある半導体ウェハー上に、溶液からのめっきにより配線材料としての銅の析出を行う

## (3)

特開平11-269693

## 4

ための前処理方法として、シード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含む溶液に浸漬することによりウェハー上に銅を析出させることを特徴とする銅の成膜方法を提供する。代表的に、溶液はフッ化水素酸：1～500g/L、フッ化銅(I)：銅として0.05～100g/Lまたはフッ化銅(II)：銅として0.05～50g/L及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含む。本発明はまた、半導体ウェハー上もしくはTa、Ti、W、またはこれらの窒化物またはシリサイドを表面に成膜してある半導体ウェハー上に、溶液からのめっきにより配線材料としての銅の析出を行うための前処理方法として、シード層としての銅の成膜方法であって、半導体ウェハーをフッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含む溶液中で電気めっきすることによりウェハー上に銅を析出させることを特徴とする銅の成膜方法を提供する。この場合には、代表的に、溶液は、フッ化水素酸：1～200g/L、フッ化銅(I)：銅として0.1～50g/Lまたはフッ化銅(II)：銅として0.05～30g/L及び随意的に界面活性剤：0.001～10g/Lを含む。本発明は更に、半導体ウェハー上に湿式めっきにより銅析出を行うための銅めっき液であって、フッ化水素酸及びフッ化銅(I)またはフッ化銅(II)を含有することを特徴とする銅めっき液を提供し、その代表的組成は上記浸漬めっき及び電気めっきにおける溶液に準ずる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、半導体ウェハー上に直接銅薄膜を形成する場合にも応用できるが、ここでは半導体ウェハー上にTa、Ti、W、またはこれらの窒化物またはシリサイドから成るバリアメタル層を成膜してある場合について説明する。バリアメタル層はスパッタ、CVDといった乾式法で形成される。本発明では、バリアメタル上に、浸漬めっき法または電気めっき法によりシード層としての銅薄膜を形成する。

【0009】浸漬めっき法の場合、浸漬めっき液中には銅を銅(I)または銅(II)の形で含有させる。液中の共存成分として、フッ化水素酸、フッ素イオンを使用する。浸漬めっき液は次のような組成である：

## 【A. 銅(I)を使用する場合】

フッ化銅(I)：銅として0.05～100g/L（好ましくは、0.1～50g/L）、  
フッ化水素酸：1～500g/L（好ましくは、10～100g/L）

## 【B. 銅(II)を使用する場合】

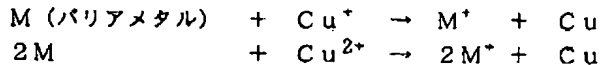
フッ化銅(II)：銅として0.05～50g/L（好ましくは、0.1～30g/L）  
フッ化水素酸：1～500g/L（好ましくは、10～100g/L）

【0010】この主反応は、銅とバリアメタルとの置換

5

反応である。

【化1】



銅 (I) を使用した場合は、置換反応において溶解するバリアメタルの量を少なくできるため、予めバリアメタルの厚さを余分に付けておく必要性を軽減することができる。バリアメタルの膜厚は、実施状況によるが、一般に、0.01~1.0 μm である。銅 (II) を使った場合には、バリアメタルと置換する能力が強いため銅濃度を低くすることができる。

【0011】フッ化銅 (I) は、フッ化銅 (II) の溶液中に銅を溶解させることで調製することができる。



【0012】浸漬めっき法においては、浸漬めっき液にバリアメタルを付けた半導体ウエハを浸漬することにより、バリアメタル表面に銅を析出せしめる。温度は10~90℃、好ましくは、20~50℃が適当である。浸漬時には、半導体ウエハを揺動するか、液をよく攪拌することが望ましい。これは、銅析出の膜厚のムラを軽減するためである。析出する銅の結晶形態を平滑にする必要がある場合には、浸漬めっき液中にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの界面活性剤を0.001~10 g/L の範囲で添加することができる。浸漬時間は目標とする膜厚を実現するに十分とされ、一般に1~5分である。銅の析出膜厚は、通常10~100 nm であり、浸漬めっき液組成並びに温度及び浸漬時間を設定して調節することができる。

【0013】本発明においては、上記と同じ成分の液に浸漬して電流を流す電気めっき法も使用できる。この場合には、液の組成は、次のようになる：

【A. 銅 (I) を使用する場合】

フッ化銅 (I) : 銅として0.1~50 g/L (好ましくは、1~30 g/L)

フッ化水素酸 : 1~200 g/L (好ましくは、5~50 g/L)

【B. 銅 (II) を使用する場合】

フッ化銅 (II) : 銅として0.05~30 g/L (好ましくは、0.1~20 g/L)

フッ化水素酸 : 1~200 g/L (好ましくは、5~50 g/L)

前記の浸漬のみの場合に比べ、銅を置換析出させ、バリアメタル層を溶解する能力は小さくてもよい。成分濃度を低下させることができる。通常の電気めっき液と

(4)

特開平11-269693

6

異なり、本発明では、置換析出反応を行いつつ、電気化学的に銅を析出させるわけであるから、バリアメタル表面の強固な酸化物層を除去できるためにバリアメタル/銅界面の密着性を向上することができる。電流を流す場合には、電流密度は0.01~50 A/dm<sup>2</sup> が適当である。液温度は10~90℃、好ましくは、20~50℃が適当である。めっき液を攪拌することが望ましい。めっき時間は目標とする膜厚を実現するに十分とされ、一般に1~5分である。ここでも、めっき液中にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの界面活性剤を0.001~10 g/L の範囲で添加することができる。また、通常の直流電解のみならず、パルス電解、PR (periodic reverse) 電解といった方法をとることもできる。パルス電解は、一定時間 (on time) 内に電流を流して銅を析出させた後、一定の時間 (off time) 内の休止により析出反応の起こった電極近傍の銅イオンが不足した状態を解消させる方式である。PR電解は、一定の時間内に析出させた銅を、一定時間の逆電流の印加により溶解させるものである。

【0014】フッ化銅 (I)、フッ化銅 (II)、フッ化水素酸、及び界面活性剤のそれぞれの濃度の上限値、下限値を選択した理由について説明を加える。フッ化銅 (I)、(II) : 上限値を超えると、置換速度が速すぎて結晶が粗くなり、密着力が低下する。下限値を下回ると、置換速度が低下する。フッ化水素酸 : 上限値は、一般的な市販品の濃度が50%弱であることから、浸漬めっきの場合には500 g/L に設定した。下限値を下回ると、置換速度が低下する。なお、電気めっきの場合には、銅を置換析出させ、バリアメタル層を溶解する能力は浸漬めっきのみの場合比べて小さくても良いことから、上記成分の上限値も浸漬めっきの場合より低く設定した。

界面活性剤 : 上限値を超えても、より大きな効果は得られない。下限値を下回ると、効果が得られない。

【0015】この浸漬の前に、バリアメタル表面に形成した酸化物層の除去のために酸に浸漬し、水洗を行うのが好ましい。酸としては、フッ化水素酸1~300 g/L または1~100 g/L が好ましい。

【0016】

【実施例】 (実施例1~8) 次の表1に示す組成の各めっき液を調製した。

【0017】

【表1】

(5)

特開平11-269693

No.	組 成			
	フッ化水素酸 (g/L)	Cu <sup>2+</sup> (g/L)	Cu <sup>+</sup> (g/L)	そ の 他
実施例 1	200	1	—	
2	200	—	1	
3	50	1	—	
4	50	—	1	
5	50	0.3	—	
6	50	—	0.3	
7	50	0.5	—	ポリエチレングリコール0.1g/L
8	50	—	0.5	ポリエチレングリコール0.1g/L

【0018】これらの液にTaを0.5 $\mu$ mスパッタしてコーティングしたSi基板を浸漬した。液温度は、30℃とし、マグネチックスターラで緩やかに撹拌した。この結果、Ta上にはいずれも銅が析出した。析出の状

態は以下の表2の通りであった。

【0019】

【表2】

	浸漬時間 (分)	析出銅結晶の状態
実施例 1	1	やや大きな粒状
2	3	粒状
3	2	細かい粒状
4	5	細かい粒状
5	2	細かい粒状
6	5	細かい粒状
7	2	微細結晶
8	5	微細結晶

【0020】（実施例9、10）それぞれ実施例3、4で使用しためっき液を用い、液に浸漬後、直ちに0.1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で、1分間電気めっきを行った。アノードは、白金板を使用した。これにより、実施例3、4よりもやや大きい粒子が析出した。

【0021】（密着性試験例）実施例5、6、9、10により銅シード層を付けた基板に電気銅めっきを行った。比較として銅シード層をつけないものにも同様に電気銅めっきを行った。電気銅めっきの条件は次の通りとした：

電気めっき液組成：硫酸銅16g/L、硫酸180g/L、塩素濃度70mg/L、有機添加剤（CC-1220（株式会社ジャパンエナジー製）1mL/L）

30 液温：25℃、

電流密度：2A/dm<sup>2</sup>、

時間：4分

得られた析出物についてテープテストにより、素材との密着性を調べた。この結果は表3の通りであった。

【0022】

【表3】

	テープテストの結果
実施例5	はがれなし
6	はがれなし
9	はがれなし
10	はがれなし
銅シード無し	銅めっきはがれ

【0023】

【発明の効果】バリアメタル上に、湿式法により、密着性よく銅薄膜を析出させることができる。これにより、

乾式法よりも微少トレントへの付き回りがよく、低コストでの成膜が可能となる。